

Cobalt based alloy having a low thermal expansion coefficient.

Veröffentlichungsnr. (Sek.) EP0509910
Veröffentlichungsdatum : 1992-10-21
Erfinder : FREY JACQUES (FR)
Anmelder : AUBERT & DUVAL SA (FR)
Veröffentlichungsnummer : ☐ EP0509910, B1
Aktenzeichen:
(EPIDOS-INPADOC-normiert) EP19920401049 19920415
Prioritätsaktenzeichen:
(EPIDOS-INPADOC-normiert) FR19910004888 19910419
Klassifikationssymbol (IPC) : A61K6/04; C22C19/07
Klassifikationssymbol (EC) : A61K6/04, C22C19/07
Korrespondierende Patentschriften DE69200222D, DE69200222T, ☐ FR2675516
Zitierte Dokumente: EP0041938; EP0195351; DE3436118; DE2147991

Bibliographische Daten

Cobalt-based alloy with a low thermal expansion coefficient, especially for the production of ceramometallic prostheses. The alloy has the following composition by weight: Total molybdenum + tungsten 10 to 15 % chromium 22 to 27 % carbon 0.1 to 0.3 % silicone 1 to 3 % manganese 0.3 to 0.8 % boron 0 to 1 % nickel < 1 % iron < 2 % cobalt the remainder of the weight and exhibits a thermal expansion coefficient of less than 14.4×10^{-6} m/m DEG C between 20 DEG C and 600 DEG C.

Daten aus der esp@cenet Datenbank - - I2

BEST AVAILABLE COPY



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Numéro de publication : **0 509 910 A1**

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt : 92401049.9

(51) Int. Cl.⁵ : **C22C 19/07, A61K 6/04**

(22) Date de dépôt : 15.04.92

(30) Priorité : 19.04.91 FR 9104888

(43) Date de publication de la demande :
21.10.92 Bulletin 92/43

(84) Etats contractants désignés :
DE IT

(71) Demandeur : **AUBERT & DUVAL**
41, rue de Villiers
F-92200 Neuilly-Sur-Seine (FR)

(72) Inventeur : **Frey, Jacques**
18 avenue de Gouvieux
F-60260 Lamoignon (FR)

(74) Mandataire : **Dronne, Guy**
Cabinet **BEAU de LOMENIE**, 55, rue
d'Amsterdam
F-75008 Paris (FR)

(54) Alliage à base de cobalt à faible coefficient de dilatation thermique.

(57) L'invention concerne un alliage à base de cobalt à faible coefficient de dilatation thermique, notamment pour la réalisation de prothèses céramo-métalliques.
L'alliage a la composition pondérale suivante :

Ensemble Molybdène + Tungstène	10 à 15%
Chrome	22 à 27%
Carbone	0,1 à 0,3%
Silicium	1 à 3%
Manganèse	0,3 à 0,8%
Bore	0 à 1%
Nickel	< 1%
Fer	< 2%
Cobalt	le reste du poids

et présente un coefficient de dilatation thermique inférieur à $14,4 \cdot 10^{-6}$ m/m°C entre 20°C et 600°C.

EP 0 509 910 A1

La présente invention concerne un alliage à base de cobalt à faible coefficient de dilatation thermique.

D'une façon plus précise, l'invention concerne un alliage à base de cobalt qui présente un faible coefficient de dilatation thermique, typiquement inférieur ou égal à $14,4 \cdot 10^{-6}$ m/m°C entre 20°C et 600°C, utilisable notamment pour la réalisation de prothèses dentaires. De préférence encore, l'alliage selon l'invention est plus particulièrement adapté à la réalisation de prothèses céramo-métalliques.

Comme on le sait, dans la réalisation de prothèses dentaires conjointes dites céramiques, une base métallique est recouverte de céramique de façon à donner, lorsque la prothèse est mise en place dans la bouche du patient, l'aspect d'une dent naturelle.

Les alliages les plus couramment utilisés pour les prothèses céramo-métalliques sont des alliages à base de nickel. Cependant, certaines observations faites ont conduit au caractère allergénique et même cancérigène du nickel de telle façon que les prothèses céramo-métalliques à base de nickel sont carrément interdites dans certains pays tels que la Suède, soit leur utilisation rencontre une vive réticence de la part de certains praticiens.

Pour remédier à ce problème, on commence à développer des alliages pour prothèse dentaire du type céramo-métallique à base de cobalt.

On comprend que pour la réalisation de telles prothèses, l'alliage doit présenter un certain nombre de caractéristiques parmi lesquelles on peut citer :

- les caractéristiques mécaniques qui dépendent de l'application ;
- la coulabilité pour donner à la chape métallique de la prothèse la forme convenable ;
- une aptitude au polissage ;
- une bonne résistance à la corrosion ;
- des propriétés de bio-compatibilité, et
- plus spécifiquement, des propriétés physiques compatibles avec le montage de la céramique sur la partie métallique.

La réalisation d'une prothèse céramo-métallique comporte les étapes principales suivantes :

- réalisation en cire perdue de l'élément prothétique ;
- préparation mécanique ou thermique de la surface métallique pour l'accrochage du matériau céramique ;
- dépôt d'un liant ou d'un lait opaque pour favoriser l'adhérence de la céramique suivi d'un opaque ; et
- dépôt de la céramique par couches successives avec des phases de cuisson intermédiaire.

On comprend que l'un des paramètres essentiels auquel doit satisfaire l'alliage utilisé pour permettre une bonne adhérence entre le métal et la céramique est que la céramique et l'alliage présentent des coefficients de dilatation thermique appariés. Plus précisément, le coefficient de dilatation thermique linéaire du métal doit être supérieur de 0,5 à $1 \cdot 10^{-6}$ m/m°C à celui de la céramique de façon à mettre celle-ci en compression lors du refroidissement de la prothèse après les phases de cuisson. Les céramiques utilisées habituellement pour réaliser les prothèses ont un coefficient de dilatation thermique voisin de $13,5 \cdot 10^{-6}$ m/m°C pour une plage de températures allant de 20° à 600°C.

De plus, les nouvelles céramiques utilisées et mises récemment sur le marché présentent un coefficient de dilatation thermique plus bas. En outre, les nouvelles tendances de la profession visent à augmenter la masse de céramique sur la chape métallique pour obtenir un meilleur rendu des teintes de la prothèse. Ces évolutions rendent encore plus nécessaires la mise au point d'alliages à coefficient de dilatation thermique plus bas pour être compatibles avec celui de la céramique.

On a déjà proposé des alliages pour prothèse dentaire céramo-métallique à base de cobalt qui présentent des coefficients de dilatation thermique le plus souvent supérieurs à $15 \cdot 10^{-6}$ m/m°C entre 20°C et 600°C. On comprend que ces alliages sont mal adaptés à la réalisation de prothèses céramo-métalliques du type mentionné ci-dessus.

Pour remédier à ces inconvénients un objet de l'invention est de fournir un alliage à base de cobalt qui présente un coefficient de dilatation thermique plus faible, tout en satisfaisant aux autres conditions énoncées ci-dessus.

Pour atteindre ce but, selon l'invention, l'alliage à base de cobalt à faible coefficient de dilatation thermique se caractérise en ce qu'il a la composition pondérale suivante :

N+Mo	10 à 15%	Si	1 à 3%	B	0 à 1%
Cr	22 à 27%	Mn	0,3 à 0,8%	Fe	< 2 %
C	0,1 à 0,3%	Ni	< 1%		

le reste du poids étant constitué par du cobalt, et en ce que il présente un coefficient de dilatation thermique

inférieur à $14,4 \cdot 10^{-6}$.

Selon un premier mode préféré de mise en oeuvre de l'invention, l'alliage a la composition suivante :

Mo	10%	Si	2%	Fe	< 1%
Cr	25%	Mn	0,6%		
C	0,15%	Ni	< 0,6%		

le cobalt constituant le reste du poids de l'alliage.

On obtient ainsi un alliage dont le coefficient de dilatation thermique est de $14,2 \cdot 10^{-6}$ m/m°C entre 20°C et 600°C, ce qui permet de l'utiliser en particulier avec les céramiques dentaires présentant les plus bas coefficients de dilatation thermique.

Selon un deuxième mode préféré de mise en oeuvre, l'alliage a la composition pondérale suivante :

Mo	10%	Si	2%	Co	le reste
W	5%	Mn	0,6%		
Cr	25%	Ni	< 0,6%		
C	0,15%	Fe	< 1%		

Un tel alliage présente un coefficient de dilatation thermique de $14,0 \cdot 10^{-6}$ m/m°C entre 20°C et 600°C.

L'invention concerne également l'application de l'alliage défini ci-dessus à la réalisation de prothèses dentaires notamment céramo-métalliques.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront plus clairement à la lecture de la description qui suit de modes préférés de mise en oeuvre de l'invention données à titre d'exemples non limitatifs.

Comme on l'a déjà indiqué précédemment, selon l'invention, la composition pondérale de l'alliage est la suivante :

W+Mo	10 à 15%	Si	1 à 3%	Fe	< 2%
Cr	22 à 27%	Mn	0,3 à 0,8%	B	0 à 1%
C	0,1 à 0,3%	Ni	1%	Co	le reste

Il faut observer que dans la composition pondérale de l'alliage, il a été établi par le demandeur que la somme des pourcentages de tungstène et de molybdène doit être au moins égale à 10% pour obtenir les coefficients de dilatation thermique souhaités. En outre, ces deux métaux peuvent se substituer en partie au cobalt pour former avec celui-ci une solution solide. Outre ces deux métaux ajoutés au cobalt, il est nécessaire d'incorporer un certain pourcentage de chrome, au moins 22%, pour obtenir une bonne tenue de l'alliage à la corrosion, compte tenu des conditions d'utilisation dans la bouche du patient.

Il faut ajouter que, dans le cas où l'alliage comporte du carbone, dont la teneur est au maximum égale à 0,3%, le chrome, le molybdène et le tungstène s'associent au carbone pour former des carbures. Si la teneur en carbone est nulle ou très faible, ces éléments forment des phases intermétalliques avec le cobalt. L'alliage est donc constitué alors d'une solution solide et d'une ou plusieurs phases constituées par les carbures, ou une phase intermétallique.

Il est également possible d'ajouter du bore jusqu'à 1% du poids total pour améliorer encore la coulabilité de l'alliage lors de la réalisation de la chape métallique.

Les différents essais effectués ont permis de mettre au point une composition pondérale préférée qui est la suivante :

Mo	10%	Si	2%	Fe	< 1%
Cr	25%	Mn	0,6%	Co	le reste
C	0,15%	Ni	< 0,6%		

Cette composition présente un coefficient de dilatation thermique de $14,2 \cdot 10^{-6}$ m/m°C entre 20°C et 600°C. En outre, cet alliage présente les caractéristiques suivantes :

Densité 8,3

Liquidus 1370°C

Solidus 1250°C

Résistance (Rm) 890 MPa

Limite élastique (Rp 0,2): 700 MPa

Allongement (A%) 4

Dureté Vickers (HV30) 380

On a réalisé des prothèses céramo-métalliques avec l'alliage défini ci-dessus dans les conditions opératoires suivantes :

- préparation du modèle de chape selon une forme du type "rateau" ;
- coulée de l'alliage en fronde à induction à l'air libre ;
- nettoyage de la chape ;
- montage d'une céramique "nouvelle génération" de coefficient de dilatation thermique $12,8 \cdot 10^{-6}$ m/m°C, l'application de la masse céramique est précédée du dépôt d'une sous-couche constituée par un lait d'opaque très dilué suivi d'un opaque ; et
- cuissons successives de la céramique selon les spécifications du fabricant.

Cet essai a permis de faire les remarques suivantes :

- la coulabilité de l'alliage se révèle excellente ;
- le grattage et le polissage des parties métalliques aux différentes étapes de la fabrication sont très aisés ;
- l'ajustement entre chape métallique et empreinte est d'une très grande qualité grâce à la précision de coulée (grande finesse de détail) ;
- la prothèse céramo-métallique terminée, on ne constate aucune fissuration (due à l'alliage) dans la masse céramique, ni décollement à l'interface et ceci immédiatement après la pose ou beaucoup plus tard ;
- l'utilisation d'un lait d'opaque très dilué constitue d'ailleurs un test révélateur de la bonne compatibilité de l'alliage avec la céramique. Il s'agit en effet du mode de liaison métal-céramique le plus sensible à cette propriété et toute inadaptation du coefficient de dilatation d'un métal se traduit par des fissures dans la céramique.

Des essais comparatifs ont été faits avec un alliage à base cobalt de coefficient de dilatation thermique $15,3 \cdot 10^{-6}$ m/m°C entre 20°C et 600°C, dans les conditions opératoires décrites précédemment.

On a observé des fissures de la masse céramique montrant l'incompatibilité due à la trop grande différence des coefficients de dilatation de l'alliage et de la céramique.

Avec l'alliage selon l'invention décrit ci-dessus, on a réalisé des prothèses céramo-métalliques dans les conditions suivantes :

- préparation d'un modèle suivant une forme type "saphir"
- coulée de l'alliage en fronde à induction ou au chalumeau
- après nettoyage, montage d'une céramique dite "à pâte crue", avec intermédiairement une sous-couche de "liant + opaque"
- cuissons de la céramique suivant protocole du fabricant de céramique.

Ce deuxième essai a permis de faire les observations suivantes :

- les opérations de grattage, polissage et la qualité de l'ajustement sont déclarées excellentes ainsi que la coulabilité ;
- l'oxydation, normale et naturelle, du métal que l'on constate habituellement lors des différentes opérations de coulée et de cuisson céramique, est très limitée. Son enlèvement est donc, de ce fait, facilité lors du travail de grattage et de finition pour les prothésistes. Par comparaison, on constate une oxydation moins forte que sur les alliages base nickel, classe Ni-Cr-B-Si, utilisés couramment pour la prothèse céramo-métallique.

comme dans l'exemple 1, l'absence de fissuration est également constatée. De la même façon, un alliage base cobalt de coefficient de dilatation $15,3 \cdot 10^{-6}$ m/m°C conduit dans les mêmes conditions de réalisation à des fissures dans la masse céramique.

Selon l'invention, on peut également utiliser un alliage ayant la composition pondérale suivante :

Mo	10%	Si	2%	Co	le reste
W	5%	Mn	0,6%		
Cr	25%	Ni	< 0,6%		
C	0,15%	Fe	< 1%		

Un tel alliage présente un coefficient de dilatation thermique égal à 14.10^{-6} m/m°C et une dureté Vickers (HV30) de 420.

En outre, l'aptitude de ces allages et leur très bon comportement lors des opérations de coulée, de grattage, de polissage et d'ajustage rendent ceux-ci aptes à être utilisés pour la réalisation de prothèses conjointes simples (couronnes, bridges) non revêtues de céramiques.

Revendications

1. Alliage à base de cobalt à faible coefficient de dilatation, caractérisé en ce qu'il a la composition pondérale suivante :

Ensemble Molybdène + Tungstène	10 à 15%
Chrome	22 à 27%
Carbone	0,1 à 0,3%
Silicium	1 à 3%
Manganèse	0,3 à 0,6%
Bore	0 à 1%
Nickel	< 1%
Fer	< 2%
Cobalt	le reste du poids

et en ce qu'il présente un coefficient de dilatation thermique inférieur à $14,4.10^{-6}$ m/m°C entre 20°C et 600°C.

2. Alliage selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il a la composition pondérale suivante :

Molybdène	10%
Chrome	25%
Carbone	0,15%
Silicium	2%
Manganèse	0,6%
Nickel	<0,6%
Fer	<1%
Cobalt	le reste du poids.

3. Alliage selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il a la composition pondérale suivante :

Molybdène	10%
Chrome	25%
Carbone	0,15%
Silicium	2%
Manganèse	0,6%
Nickel	<0,6%
Fer	<1%
Tungstène	5%
Cobalt	le reste du poids

4. Application de l'alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 à la réalisation d prothèses dentaires.
5. Application de l'alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 à la réalisation de prothèses dentaires céramo-métalliques.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EP 0 509 910 A1

Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 92 40 1049

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
A	EP-A-0 041 938 (VEREINIGTE EDELSTAHLWERKE AKTIENGESELLSCHAFT (VEM)) * revendication 1; exemple 1 *	1-5	C22C19/07 A61K5/04
A	EP-A-0 195 351 (THYSSEN EDELSTAHLWERKE A G) * revendication 1; tableau 1 *	1-5	
A	DE-C-3 436 118 (THYSSEN EDELSTAHLWERKE A G) * revendication 1; tableau 1 *	1-5	
A	DE-A-2 147 991 (G.J. PISSAREVSKY) * revendication 1 *	1-3	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C22C A61K
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'établissement de la recherche 29 JUIN 1992	Examinateur GREGG N. R.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : artère-plan technologique O : divulgation non écrite P : document prioritaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 100 (04/92) (P0001)